



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 51 101 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 18/20**  
C 23 C 18/30

⑳ Aktenzeichen: 198 51 101.9  
㉔ Anmeldetag: 5. 11. 98  
㉕ Offenlegungstag: 6. 5. 99

**DE 198 51 101 A 1**

⑥⑥ Innere Priorität:  
197 48 888. 9 05. 11. 97

⑦① Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 80636 München, DE

⑦② Erfinder:  
Pochner, Klaus, 52074 Aachen, DE; Horn, Herbert,  
52068 Aachen, DE; Beil, Sebastian, 52070 Aachen,  
DE; Hilgers, Christoph, 52249 Eschweiler, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**  
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

## Beschreibung

## Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft Verfahren zur selektiven Abscheidung einer Metallschicht auf der Oberfläche eines Kunststoffsubstrats gemäß den Ansprüchen 1 und 10 sowie ein Verfahren zur ortsselektiven Ankopplung einer mehratomigen polaren Verbindung an die Oberfläche eines Kunststoffsubstrats gemäß Anspruch 11. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die stromlose Metallisierung von Kunststoffsubstraten.

## Stand der Technik

Die Metallisierung von Kunststoffen erfolgt heute vorwiegend galvanisch. Man unterscheidet das Aufbringen von bis zu einigen zehn Mikrometer dicken Zwischen- und Oberschichten, die in der Regel elektrochemisch erfolgt und die sogenannte Grundmetallisierung. Dabei entsteht eine erste dünne und zunächst schlecht, mit wachsender Dicke besser leitfähige Schicht auf dem elektrisch isolierenden Grundmaterial. Für die Grundmetallisierung werden überwiegend außenstromlose Galvanikbäder eingesetzt. Bei der Abscheidung reagieren im Bad vorhandene Metallionen mit einem ebenfalls im Bad enthaltenen Reduktionsmittel. Das Bad ist derartig stabilisiert, daß in einem geeigneten Bereich von Temperatur und PH-Wert die Reaktion unterbleibt. Durch einen Katalysator auf der zu metallisierenden Oberfläche läuft die Reaktion nur im oberflächennahen Bereich ab und die Metallionen werden reduziert. Als Katalysator dienen bevorzugt Edelmetallatome, insbesondere Palladiumatome, die zuvor auf die Oberfläche gebracht werden müssen. Dieser Schritt wird als Bekeimung bezeichnet.

Zur Abscheidung von Palladium auf Kunststoffoberflächen werden in erster Linie kolloidale und ionogene Verfahren eingesetzt. Bei Verfahren mit kolloidalen Bädern lagern sich kleine Partikel atomaren Palladiums, geschützt durch eine  $\text{SnCl}_4^{2-}$ -Hülle (Kolloid), an die Kunststoffoberfläche an. In ionogenen Bädern werden Palladiumionen an die Oberfläche angelagert und anschließend reduziert. Beide Verfahren sind in dieser Form nicht ortsselektiv und erfordern eine chemische Modifizierung des Kunststoffes durch aggressive Ätzschritte. Weitere Verfahren zur Metallabscheidung aus Bädern beruhen auf dem Kontakt der Kunststoffoberfläche mit einem reduzierenden Medium. Die so reduzierte Oberfläche des Kunststoffes kann danach selbst Metallionen aus einem anderen Bad reduzieren. Prinzipiell ist auch dieses Verfahren nicht ortsselektiv und es erfordert weitere Zwischenschritte, um eine strukturierte Metallabscheidung zu erzielen.

Ortsselektive oder partielle Beschichtungen können durch Additiv- oder Subtraktivverfahren realisiert werden. Bei letzteren wird zunächst die gesamte Oberfläche mit der Beschichtung versehen und anschließend die nicht benötigten Teilflächen wieder von der Schicht befreit. Zur Beschichtung dienen beliebige, ganzflächig wirkende Verfahren. Die Ortsselektivität wird über eine zuvor partiell aufgetragene Trennschicht oder eine nachträglich aufgetragene, Teile der Oberfläche abdeckende Ätzmaske, erzielt. Diese Verfahren bringen einen sehr hohen Verbrauch an Material für Trennschichten und Ätzmittel, aber auch von Metallisierungsbädern mit sich, daß die Metallschicht vor der Strukturierung ganzflächig aufgebracht wird. Problematisch ist weiterhin die Behandlung des Abfalls der Ätz- beziehungsweise Abtragsprozesse.

Die meisten Subtraktivverfahren verwenden Photolacke, die nach den entsprechenden Belichtungs- und Ätzschritten

entweder die bereits aufgetragenen Substanzen ortsselektiv abdecken oder gezielt Teile der Oberfläche für die Abscheidung der Substanzen freigeben. Bei einer Weiterentwicklung dieser Verfahren wird nicht die Gesamtdicke der Beschichtung aufgebracht und auf Teilflächen wieder entfernt, sondern das Subtraktivverfahren nur auf eine dünnere Grundschicht angewendet, die erst danach an den verbleibenden Stellen verstärkt wird. Additivverfahren benötigen hingegen eine ortsselektive Abscheidung der Schicht, sind jedoch grundsätzlich aufgrund des geringeren Verbrauchs von Schichtmaterial und Prozeßmedien, insbesondere von Ätz- und Spülflüssigkeiten, zu bevorzugen. Man unterscheidet Positiv- und Negativverfahren, je nachdem ob die zu beschichtende Teilfläche oder die nicht zu beschichtende Umgebung selektiv behandelt wurde. Bei einem bekannten Additivverfahren wird eine palladiumhaltige Precursor-Substanz auf den Kunststoff aufgetragen, die anschließend ortsselektiv so zersetzt wird, daß auf der Oberfläche metallisches Palladium entsteht. Das Zersetzen des Precursors kann thermisch oder durch Bestrahlung erfolgen. Danach muß die nicht zersetzte Precursor-Substanz von den nicht behandelten Teilflächen entfernt werden, ohne das an den behandelten Stellen abgeschiedene Palladium zu entfernen. Durch das ganzflächige Beschichten des Kunststoffes mit einer palladiumhaltigen Substanz ist der Verbrauch des teuren Edelmetalls relativ hoch. Zudem muß der aufzutragende Precursor für einen dünnen und gleichmäßigen Auftrag meist in gesundheitsschädlichen Lösungsmitteln gelöst sein. Ferner ist auch durch Bestrahlung gasförmiger Precursoren eine Zersetzung nahe der Oberfläche möglich. Probleme bestehen bei diesen Verfahren aufgrund der Streuung der zersetzten Moleküle in unbestrahlte Bereiche und durch nicht erwünschte Abscheidung etwa auf Einkoppelfenstern für die Strahlung. Zudem ist der technische Aufwand für die Bereitstellung der entsprechenden Prozeßatmosphäre (Pumpen, Rezipienten, etc.) sehr hoch. Wichtigstes Ziel bei der Beschichtung von Substraten ist stets eine gute Haftung von Grundmaterial und Deckschicht. Es ist üblich, glatte Substrate vor der Beschichtung aufzurauen, um eine größere Fläche zur Verfügung zu stellen, auf der Wechselwirkungskräfte zwischen den beiden Materialien wirken können. Überdies stellt ein definiert ungleichmäßig deformiertes Interface ein Hindernis dar, damit sich Störungen der Haftung oder Schichtspannungen nicht über eine größere Fläche ausbreiten und zu Abriß (Haftungsversagen) führen können.

Kunststoffoberflächen zeigen in der Regel ein hydrophobes und chemisch inertes Verhalten. Dies macht die Abscheidung von Substanzen auf Kunststoffoberflächen mittels flüssiger Lösungen schwierig bis unmöglich. Zur Metallisierung von Kunststoffen müssen jedoch als Katalysator für das stromlose Metallisierungsbad eine dünne Lage oder gleichmäßig verteilte Inselatome aus einem Edelmetall wie beispielsweise Palladium aufgebracht werden.

Nach Stand der Technik in der Kunststoffmetallisierung werden Substrate aus Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) in einem Bad von heißer Chromschwefelsäure gebeizt. Bei dieser Vorbehandlung entstehen Kavitäten, indem eine Komponente dieses Zweiphasenpolymers gelöst wird. Neben der oben beschriebenen Aufrauung und Flächenvergrößerung treten dabei auch Hinterschneidungen auf, die in einer Art Druckknopfeffekt eine Verbindung zwischen Schicht und Grundmaterial aufrechterhalten können. Die in nachfolgenden Schritten aufgetragene Bekeimung wird zusätzlich in den Kavitäten geschützt und geht weniger leicht durch zwischengeschaltete Spülschritte verloren.

## Beschreibung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, welches die oben genannten Nachteile vermeidet und mit dem die Bekeimung einer Kunststoffoberfläche ortsselektiv vorgenommen werden kann.

Gemäß der vorliegenden Erfindung besteht das Verfahren zur selektiven Abscheidung einer Metallschicht auf der Oberfläche eines Kunststoffsubstrats aus folgenden Verfahrensschritten:

- man beaufschlagt die zu beschichtenden Bereiche der Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung,
- man erzeugt durch die Beaufschlagung der Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung reaktive Zentren,
- man fixiert durch Kontaktierung der Oberfläche mit einer Lösung einer oder mehrerer Edelmetallverbindungen die Edelmetallverbindung an den reaktiven funktionellen Gruppen der Oberfläche,
- man scheidet in einem stromlosen Metallisierungsbad die Metallschicht ab.

Wird die Bestrahlung ortsselektiv vorgenommen, so ergibt sich damit eine ortsselektive Abscheidung der Substanzen. Eine ortsselektive Bestrahlung kann unter Zuhilfenahme einer Maske oder mittels eines schreibenden Lichtstrahls und bevorzugt eines schreibenden Laserstrahls erfolgen.

Im Sinne dieser Erfindung wird die zu behandelnde Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt. Die Energie der Strahlung muß ausreichen, um in einer dünnen Schicht an der Kunststoffoberfläche chemische Veränderungen hervorzurufen. Die Dicke dieser modifizierten Schicht hängt von der Eindringtiefe der ultravioletten Strahlung ab und beträgt maximal etwa 200 nm. Es hat sich gezeigt, daß sich diese chemischen Veränderungen bevorzugt bei der Verwendung von Ultraviolettstrahlung einstellen, wobei die chemischen Veränderungen bei einer Wellenlänge von unter 320 nm und bevorzugt 222 nm besonders gut ausfallen.

Es konnte nachgewiesen werden, daß durch die Beaufschlagung der Oberfläche des Kunststoffsubstrats reaktive Zentren an der Oberfläche geschaffen werden. Innerhalb der oben genannten Eindringtiefe werden etwa im Falle von Polybutylenterephthalat (PBT) bei einer Bestrahlung mit Wellenlängen unterhalb von 320 nm die Estergruppen des Polymeren aufgespalten. Bei einer Beaufschlagung der Oberfläche in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, und damit auch bei einer Bestrahlung an Luft, finden dann Photooxidationsprozesse statt. Mit Hilfe von XPS-Messungen (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ist eine Zunahme des Sauerstoffs im Material nach der Bestrahlung nachweisbar. In Derivatisierungsexperimenten, bei denen funktionelle Gruppen selektiv derivatisiert und mit in der XPS getrennt nachweisbaren Elementen versehen werden, haben sich Hinweise auf die Entstehung von Carbonyl-Gruppen gefunden. Diese sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen könnten die oben genannten reaktiven Zentren sein. Sie sind wesentlich polarer als der unbehandelte Kunststoff. Dies führt zu deutlich verstärkten Wechselwirkungen der modifizierten Oberfläche mit umgebenden Medien. Dies konnte durch Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen werden. Der Kontaktwinkel eines Tropfens doppelt destillierten Wassers auf der Kunststoffoberfläche sinkt von 75,8 Grad auf dem unbehandelten Kunststoff auf 59,8 Grad nach 5 Minuten Bestrahlung. Gleichzeitig steigt der polare Anteil an der Oberflächenenergie deutlich an. Bei Bestrahlung unter reiner Sauerstoffatmosphäre ist dieser Effekt noch ausgeprägter, während bei

Bestrahlung unter Stickstoff nur geringe Änderungen auftreten. Außerdem ist die Haftung von Klebstoffen auf der modifizierten Oberfläche im Gegensatz zum unbehandelten Kunststoff deutlich verbessert.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch bei anderen Kunststoffen mit Erfolg einsetzen. In Frage kommen zum einen aromatische Kohlenwasserstoffe (Aromate) enthaltende Kunststoffe, bevorzugt Polycarbonat oder auch Copolymere aus Acrylnitril-Butadien-Styrol. Auch geeignet sind Kunststoffe aus Polyester und bevorzugt aus Polybutylenterephthalat.

Nach der Bestrahlung wird das behandelte Kunststoffteil entweder noch in eine Quelllösung getaucht um die Anlagerung der abzuscheidenden Substanzen zu verstärken, oder sofort mit der Lösung kontaktiert, die die abzuscheidenden Substanzen oder deren Precursoren enthält. In der Lösung werden die Substanzen ohne weiteres Zutun an den reaktiven Zentren fixiert. Da die reaktiven Zentren nur an den zuvor bestrahlten Bereichen geschaffen wurden, erfolgt auf diese Weise eine selektive Abscheidung auf den zuvor bestrahlten Flächen.

Hinsichtlich der abzuscheidenden Substanzen hat es sich gezeigt, daß sich Edelmetallverbindungen, und bevorzugt Edelmetallkomplexverbindungen gut an die reaktiven Zentren der Oberfläche fixieren lassen. Bei den genannten Verbindungen kann es sich speziell um palladiumhaltige Verbindungen handeln. Besonders mit Dinatriumtetrachloropalladat ( $\text{Na}_2\text{Cl}_4\text{Pd}$ ) wurden gute Ergebnisse erzielt. Vorteilhaft ist es dabei, die flüssige Lösung durch Zugabe von Brio-chromschwarz T zu stabilisieren.

Je nach Kunststoff kann die Ankopplung an andere reaktive Zentren erfolgen. Denkbar sind polare funktionelle Gruppen wie etwa Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Peroxo-, Hydroperoxo-, Amino-, Imino-, Thiol- oder Sulfonsäuregruppen. Denkbare Mechanismen sind hier elektrostatische Wechselwirkungen, aber auch Bildung von Komplex- oder Wasserstoffbrückenbindungen. Neben den oben aufgeführten Gruppen können sich auch Komplexe mit Phenylresten oder -derivaten bilden (Sandwichkomplexe oder Metalloccene). Daneben ist denkbar, daß eine Abscheidung etwa durch eine bessere Benetzung der Oberfläche mit dem Lösungsmittel beziehungsweise Wechselwirkungen mit der Hydrathülle der gelösten Substanz zustandekommt. Auch eine kovalente Kopplung ist möglich, etwa von reaktiven Hydrazinen an Carbonylgruppen, an die wiederum weitere Verbindungen kovalent gebunden werden können.

Entfernt man die die abzuscheidende Substanz enthaltende Lösung vom zuvor bestrahlten Kunststoffteil, zum Beispiel durch Abtropfen, durch Abspülen mit einem Lösungsmittel oder einfaches Verdampfen des Lösungsmittels, so läßt sich auf den unbestrahlten Bereichen keine Abscheidung der Substanz nachweisen.

Danach kann das Kunststoffteil weiteren Reaktionen zugeführt werden, etwa im Falle einer Palladiumabscheidung einer Metallisierung in einem stromlosen Nickelbad. Die Erfindung ermöglicht in diesem Fall die selektive Metallisierung von Kunststoffoberflächen ohne den Einsatz von Vakuumapparaturen, Photolacken oder gesundheitsschädlichen Lösungsmitteln. Der Auftrag eines Precursors oder von Zwischenschichten ist nicht nötig. Die Proben müssen lediglich selektiv bestrahlt und anschließend mit einer bevorzugt wäßrigen Lösung kontaktiert werden. Das Bekeimungsergebnis mit dem Edelmetall, z. B. mit Palladium, fällt besonders gut aus wenn die Edelmetallverbindung wasserlöslich ist. Hierdurch lassen sich sehr einfach komplex und fein strukturierte Beschichtungen auf zwei oder dreidimensionalen Bauteilen erzeugen.

Ein besonders gutes Ergebnis lieferte das erfindungsge-

maße Verfahren zu selektiven Abscheidung einer Metallschicht auf der Oberfläche eines Kunststoffsubstrats aus Polybutylenterephthalat wenn folgende Verfahrensschritte ausgeführt wurden:

- man beaufschlagt die Oberfläche eines Kunststoffsubstrats aus Polybutylenterephthalat mit Ultraviolettstrahlung,
- man erzeugt durch die Beaufschlagung der Oberfläche mit der Ultraviolettstrahlung reaktive Zentren man quillt das Kunststoffsubstrat nach der Bestrahlung in einer Lösung an,
- man fixiert durch Kontaktierung der Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung einer Palladiumkomplexverbindung die Palladiumkomplexverbindung an den reaktiven Zentren der Oberfläche,
- nach der Fixierung reduziert man das Kunststoffsubstrat mit einer Lösung von Dimethylaminboran,
- man scheidet in einem stromlosen Metallisierungsbad die Metallschicht ab.

Die erfindungsgemäße Bekeimung funktioniert ortsselektiv auch auf glatten Substraten oder Einphasenpolymeren. Die Erzeugung von Kavitäten, in denen Edelmetallkeime festgehalten werden, ist nicht erforderlich. Vielmehr gelingt eine selektive Ankopplung an chemisch modifizierte Gruppen des Grundpolymers, die an der glatten Oberfläche vorhanden sind. Auch bei einer sehr eingehenden Untersuchung der Kunststoffoberfläche durch ein Rasterelektronenmikroskop (REM) oder ein Rasterkraftmikroskop (AFM - atomic force microscope) konnten keine topographischen oder morphologischen Veränderungen des Polymergrundmaterials gefunden werden. Auf manchen Kunststoffen kann dennoch eine Verbesserung der Haftfestigkeit erzielt werden, wenn anstelle einer glatten Oberfläche ein raues Substrat verwendet wird. Es ist bekannt, bereits beim Spritzguß des Kunststoffwerkstücks eine Oberflächenstruktur aufzubringen oder nachträglich eine Aufrauung, beispielsweise durch Sandstrahlen, Ätzen oder Laserabtrag, vorzunehmen. In allen Fällen ergibt sich wiederum eine chemisch inerte Oberfläche, an der die Moleküle aus einem geeigneten Bekeimungsbad nicht an koppeln. Im Rahmen der optischen Zugänglichkeit der aufgerauten Oberfläche kann diese anschließend photochemisch aktiviert und, wie in der Erfindung beschrieben, ortsselektiv bekeimt werden. Spülschritte müssen entsprechend so ausgelegt werden, daß nur adsorbierte, aber nicht chemisch gebundene Precursor-Moleküle auch von der rauen Oberfläche entfernt werden.

Neben der beispielhaft beschriebenen Metallisierung von Kunststoffen kann das erfindungsgemäße Verfahren zur ortsselektiven Bekeimung auch auf anderen Substraten oder mit anderen Beschichtungen eingesetzt werden. Beispiele sind Keramiken mit und ohne organische Bindemittelanteile oder Metalle. Durch Bestrahlung mit Photonen ausreichender Energie, also aus dem Vakuum-UV-Bereich, können auch bei anorganischen Materialien Bindungen des Grundmaterials oder der nativen Oxidschicht aufgebrochen und so chemisch aktive Stellen erzeugt werden. Ähnlich wie bei Kunststoffwerkstücken können auch bei beschichteten metallischen Werkstücken Bindungen in der organischen Oberflächenschicht, beispielsweise einer Farbschicht, photochemisch aktiviert werden. Neben der Metallisierung können auch andere naßchemische Beschichtungsverfahren von einer ortsselektiv aufgetragenen Bekeimung eingeleitet werden. Beispiele sind das Auftragen von Farben, Tinten oder Klebstoffen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls zur ortsselektiven Ankopplung einer mehratomigen po-

laren Verbindung an die Oberfläche eines Kunststoffsubstrats genutzt werden, bei dem Bereiche der Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt werden, bei dem in den bestrahlten Bereichen Bestandteile des Grundmaterials des Kunststoffsubstrats zu reaktiven Zentren umgewandelt werden, bei dem das Kunststoffsubstrat nach der Bestrahlung mit einer flüssigen Lösung der polaren Verbindung in Kontakt gebracht wird, und bei dem die mehratomige polare Verbindung ausschließlich an die reaktiven Zentren ankoppelt. Gute Erfolge wurden erzielt mit organischen Farbstoffen, besonders mit Rhodamin B, aber auch anorganische Verbindungen lassen sich auf die oben beschriebene Weise an die reaktiven Zentren fixieren. Dabei ist es möglich, daß die in flüssiger Lösung befindliche Verbindung an den bestrahlten Bereichen reagiert und dort die abzuschcheidende Verbindung bildet. Wird als polare Verbindung Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) gewählt, so liegt nach der Behandlung in wäßriger Lösung Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) auf der Kunststoffoberfläche vor.

Ohne Einschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens soll das erfindungsgemäße Verfahren an Ausführungsbeispielen erläutert werden.

In einem ersten Ausführungsbeispiel wird zur selektiven Abscheidung von Palladium eine Probe aus Polybutylenterephthalat (PBT) in einer 1%-igen Lösung von Mucosol in Wasser gereinigt. Anschließend erfolgt die selektive Bestrahlung mit 222 nm UV-Strahlung (z. B. mittels einer Ex-cimer-UV-Lampe des Herstellers Heraeus-Noblelight GmbH) mit einer Leistung von  $0,68 \text{ mW/cm}^2$  in 10 cm Entfernung von der Lampe. Die Bestrahlung dauert 5 min. Die Maskierung kann entweder durch Auflegen einer Maske oder durch Auftrag einer lichtundurchlässigen, wasserlöslichen Tinte erfolgen. Die Probe wird anschließend in einer 5-molaren Lösung von NaOH in Wasser 5 min gequollen. Die Lösung befindet sich auf Zimmertemperatur und wird geführt. Nach Spülen in destilliertem Wasser wird die Probe in eine Lösung von  $0,03 \text{ g Na}_2\text{Cl}_4\text{Pd}$  und  $0,01 \text{ g Eriochromschwarz T}$  auf 100 ml Wasser getaucht. Die Behandlung erfolgt bei Zimmertemperatur unter Rühren und dauert 5 min. Dabei koppeln die in der Lösung vorhandenen Palladiumkomplexe selektiv an die bestrahlten Flächen der Probe an. Nach Spülen wird die Probe noch für 3 min in eine Lösung von  $0,4 \text{ g Dimethylaminboran}$  in 100 ml Wasser getaucht. Die angekoppelten Palladiumkomplexe werden 3 min lang in der Lösung bei ca.  $40^\circ\text{C}$  reduziert. Dies führt im anschließenden stromlosen Nickelbad zu schnellerer Abscheidung des Nickelbades und verhindert Verschleppung von Flüssigkeitsresten mit gelösten, nicht angekoppelten Palladiumkomplexen in das Nickelbad.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel wird die PBT-Probe wie in Beispiel 1 bestrahlt. Anschließend wird die Probe in eine Lösung aus  $0,5 \text{ g KMnO}_4$  in 100 ml Wasser bei ca.  $60^\circ\text{C}$  getaucht. Nach 5 min hat sich auf den bestrahlten Stellen eine deutlich sichtbare Schicht von  $\text{MnO}_2$  abgeschieden. Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) ist ein gebräuchlicher Katalysator für Redoxreaktionen. Daher ist eine ortsselektive Beschichtung mit Braunstein im Hinblick auf alternative Abscheidungsmechanismen (z. B. Polymerisation) interessant.

In einem dritten Ausführungsbeispiel wird die PBT-Probe wie in Beispiel 1 bestrahlt. Anschließend wird sie in eine Lösung von  $0,02 \text{ g Rhodamin B}$  in 30 ml Ethanol getaucht.

Nach 5 min ist eine deutliche, selektive Anfärbung der zuvor bestrahlten Bereiche erkennbar. Dies zeigt die Möglichkeit der selektiven Ankopplung bzw. Abscheidung komplexer organischer Moleküle durch UV-Bestrahlung. Organische Moleküle zeigen ein extrem breites Spektrum von Ei-

enschaften im Hinblick auf Komplexbildung, optischen Eigenschaften, physiologische Aktivität, etc. (Katalysatoren, Ionentauscher, Sensoren u.v.m.). Naheliegend ist auch eine unmittelbare Ausnutzung der Anfärbung für dekorative Aspekte.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Abscheidung einer Metallschicht auf der Oberfläche eines Kunststoffsubstrats mit folgenden Merkmalen:
  - man beaufschlagt die zu beschichtenden Bereiche der Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung,
  - man erzeugt durch die Beaufschlagung der Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung reaktive Zentren,
  - man fixiert durch Kontaktierung der Oberfläche mit einer Lösung einer oder mehrerer Edelmetallverbindungen die Edelmetallverbindung an den reaktiven funktionellen Gruppen der Oberfläche,
  - man scheidet in einem stromlosen Metallisierungsbad die Metallschicht ab.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit Ultraviolettstrahlung beaufschlagt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche unter Zuhilfenahme einer Maske oder mittels eines schreibenden Laserstrahls mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines aromatischen Kohlenwasserstoff enthaltenden Kunststoffes, und bevorzugt eines Polycarbonats oder eines Copolymers aus Acrylnitril-Butadien-Styrols mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Polyesters und bevorzugt eines Polybutylenterephthalats mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer oder mehreren wasserlöslichen Edelmetallverbindungen kontaktiert welche sich in einer bevorzugt wäßrigen Lösung befinden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Edelmetallkomplexverbindung an die reaktiven Zentren der Oberfläche fixiert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine palladiumhaltige Edelmetallkomplexverbindung und bevorzugt Dinatriumtetrachloropalladat an die reaktiven Zentren der Oberfläche fixiert.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die flüssige Lösung durch Zugabe von Eriochromschwarz T stabilisiert.
10. Verfahren zur selektiven Abscheidung einer Metallschicht auf der Oberfläche eines Kunststoffsubstrats aus Polybutylenterephthalat mit folgenden Merkmalen:
  - man beaufschlagt die Oberfläche eines Kunststoffsubstrats aus Polybutylenterephthalat mit Ultraviolettstrahlung,
  - man erzeugt durch die Beaufschlagung der Oberfläche mit der Ultraviolettstrahlung reaktive Zentren,
  - man quillt das Kunststoffsubstrat nach der Bestrahlung in einer Lösung an,

- man fixiert durch Kontaktierung der Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung einer Palladiumkomplexverbindung die Palladiumkomplexverbindung an den reaktiven Zentren der Oberfläche,
  - nach der Fixierung reduziert man das Kunststoffsubstrat mit einer Lösung von Dimethylaminboran,
  - man scheidet in einem stromlosen Metallisierungsbad die Metallschicht ab.
11. Verfahren zur ortsselektiven Ankopplung einer mehratomigen polaren Verbindung an die Oberfläche eines Kunststoffsubstrats, dadurch gekennzeichnet, daß Bereiche der Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt werden, daß in den bestrahlten Bereichen Bestandteile des Grundmaterials des Kunststoffsubstrats zu reaktiven Zentren umgewandelt werden, daß das Kunststoffsubstrat nach der Bestrahlung mit einer flüssigen Lösung der polaren Verbindung in Kontakt gebracht wird, und daß die mehratomige polare Verbindung ausschließlich an die reaktiven Zentren ankopelt.
  12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die polare Verbindung ein organischer Farbstoff und bevorzugt Rhodamin B ist.
  13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedene Substanz eine anorganische Verbindung ist.
  14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in flüssiger Lösung befindliche Verbindung an den bestrahlten Bereichen reagiert und dort die abzuscheidende Verbindung bildet.
  15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die polare Verbindung Kaliumpermanganat  $\text{KMnO}_4$  ist und nach der Ankopplung in Form von Braunstein  $\text{MnO}_2$  auf der Kunststoffoberfläche vorliegt.